ÜBER DAS

TRINITRODIÄTHYLHYDROCHINON

UND

EINIGE SEINER ABKÖMMLINGE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HERBERT M. KAUFMANN

AUS PHILADELPHIA (U. S. A.)

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0062

ÜBER DAS

TRINITRODIÄTHYLHYDROCHINON

UND

EINIGE SEINER ABKÖMMLINGE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HERBERT M. KAUFMANN

AUS PHILADELPHIA (U. S. A.)

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1891.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

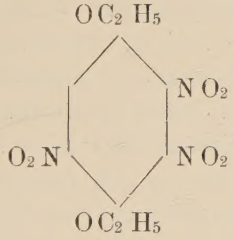
gewidmet.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen hochgeschätzten Lehrern, Herrn Professor J. Piccard für sein reges Interesse an der Arbeit, Herrn Professor R. Nietzki für den mir während meiner Studien gegebenen Rat meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Vor einigen Jahren hat Nietzki, gelegentlich seiner Untersuchungen über die Hydrochinone und Chinone, Mono-, Di- und Trinitroderivate des Diäthylhydrochinons dargestellt.[1])

Derselbe hat, mit Rechberg, vor kurzem die Dinitroprodukte näher studirt.[2]) Im folgenden soll einiges über das Trinitrodiäthylhydrochinon berichtet werden; diesem Körper kann nur die eine Formel zukommen:



Derselbe enthält zwei Nitrogruppen in Orthostellung, wovon die eine, nach einer bekannten Gesetzmässigkeit für die mehrfach nitrirten aromatischen Körper, sich durch seine Beweglichkeit auszeichnet. In der vorliegenden Arbeit ist diese Thatsache besonders berücksichtigt worden, um von dem Trinitrodiäthylhydrochinon zu Derivaten des Diphenylamins, und von diesen zu solchen des Phenazins zu gelangen.

Die Einwirkung des Anilins, sowie die des Ammoniaks auf den Trinitrokörper ist schon von Nietzki in der zuerst

[1]) Annalen 215, 125.
[2]) Berichte XXIII, 1211.

citirten Arbeit beschrieben worden. Es entstehen wohl charakterisirte Produkte, über welche, da sie auf einige von mir dargestellte Körper Bezug haben, an den geeigneten Stellen näheres mitgeteilt wird.

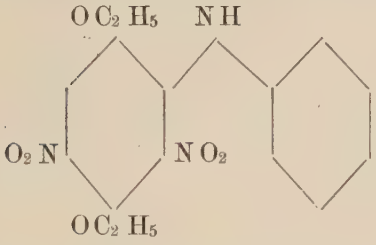
Zur Bereitung des Diäthylhydrochinons und sein Mononitroderivat wurde die Vorschrift von Nietzki genau inne gehalten. Bei der Darstellung des Trinitrodiäthylhydrochinons wurden nach verschiedenen Versuchen folgende Mengenverhältnisse für die günstigsten gefunden.

Auf ein Teil Mononitrodiäthylhydrochinon wurden ungefähr vier Teile Salpetersäure, vom sp. Gew. 1,54, verwendet. Der Mononitrokörper wird allmählich in die gut gekühlte Salpetersäure eingetragen, und nach fünfminutigem Stehen das Gemisch, in welchem sich ein kleiner Teil des Trinitrokörpers ausgeschieden hat, auf Eis und Wasser gegossen. Das Trinitrodiäthylhydrochinon fällt meistens in Gestalt hellgelber Nädelchen aus, die nach dem Auswaschen mit Wasser zur weitern Verwendung dienen können.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet der Trinitrokörper lange, beinahe farblose Nadeln, die bei 130° schmelzen; bei vorsichtigem Nitriren beträgt die Ausbeute ungefähr das Gewicht an angewendetem Diäthylhydrochinon.

Besitzt das aus Wasser ausgefallene Produkt ein körniges Aussehen, so ist es wahrscheinlich, dass es aus einem Gemisch von Di- und Trinitrodiäthylhydrochinon besteht, was sich durch den höheren Schmelzpunkt nachweisen lässt. Nach den Angaben von Nietzki über die Dinitrodiäthylhydrochinone können zwei isomere Dinitrokörper in dem Gemisch enthalten sein, wovon der eine bei 130°, der andere bei 176° schmilzt. Ist die Reaktion zum Teil bei der Bildung der Dinitrokörper stehen geblieben, so ist der höher schmelzende in solcher Menge vorhanden, dass das Reaktions-Produkt bedeutend über 130° schmilzt.

Dioxäthyldinitrodiphenylamin.



Das Dioxäthyldinitrodiphenylamin ist zuerst von Nietzki[1]) dargestellt worden. Derselbe erhielt den Körper, indem er das Trinitrodiäthylhydrochinon mit Anilin übergoss, und das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzte. Das Reaktionsgemisch wurde mit Salzsäure behandelt, um das überschüssige Anilin zu entfernen, der Rückstand dann mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, um das gebildete salzsaure Amidoazobenzol zu zerlegen und zu entfernen. Das übergebliebene Produkt wird aus Alkohol umkrystallisirt, wobei das Dioxäthyldinitrodiphenylamin in Gestalt roter, schimmernder Nadeln erhalten wird, welche bei 133° schmelzen.

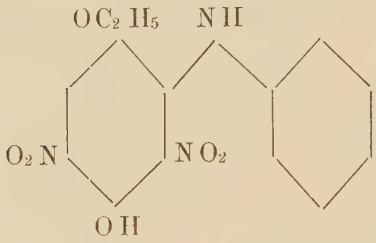
Zur Darstellung dieses Körpers bei der vorliegenden Arbeit wurde etwas anders verfahren. Das Trinitrodiäthylhydrochinon wird in einer grösseren Menge Alkohol gelöst, die doppelte berechnete Menge Anilin der Lösung hinzugefügt, und das Ganze einige Stunden auf dem Rückflusskühler gekocht.

Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Dioxäthyldinitrodiphenylamin in reinem Zustande aus; das Amidoazobenzol bleibt in der alkoholischen Lösung. Die Reaktion verläuft glatt und liefert eine gute Ausbeute. Auf 25 g des Trinitrokörpers wurden 17 g Anilin verwendet.

---

[1]) Annalen 215, 125.

Oxäthylhydroxydinitrodiphenylamin.



Kocht man nun den genannten Körper kurze Zeit mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, und säuert dann die erhaltene dunkele Lösung mit Salzsäure an, so fällt ein gelber Körper aus. Durch Waschen mit Wasser wird er von beigemengtem Chlorkalium befreit. Er wird in heissem Alkohol gelöst, woraus er in schönen, langen gelben Nadeln krystallisirt, welche nach paarmaligem Umkrystallisiren analysenrein erhalten wurden. Der Körper ist auch in Benzol und Äther löslich, aber nicht im Wasser. Er schmilzt bei 152°.

Die beschriebene Substanz ist auf derselben Weise schon von Nietzki dargestellt worden. Letzterer bereitete auch das unten angeführte Kaliumsalz aber wegen Mangel an Material wurde von ihm nur eine Kaliumbestimmung des letzteren ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen führten ihn zu dem Schluss, dass das Kaliumsalz eines Dinitrohydrooxyhydrochinondiäthyläthers, von der Formel

$$C_6H \begin{cases} (OC_2H_5)_2 \\ (NO_2)_2 \\ OK \end{cases}$$

vorlag. Allein die gefundenen Zahlen bei der Analyse des Phenols und seines Kaliumsalzes, lassen keinen Zweifel über die Richtigkeit der zuerst angegebenen Formel bestehen. Es ist zwar möglich, dass die verseifte Äthylgruppe diejenige ist, welche in Orthostellung zur Amidogruppe steht, aber es scheint wahrscheinlicher, dass die zwischen den beiden Nitrogruppen stehende, als reaktionsfähiger, die austretende ist.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1679 g Substanz lieferten 0,3241 g Kohlensäure, und 0,0721 gr Wasser.

II. 0,1960 g Substanz lieferten bei 748 mm Druck und 19° 22,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_6$:	Gefunden: I.	II.
C = 52,66 %	52,71 %	—
H = 4,08 %	4,76 %	—
N = 13,17 %	—	13,33 %

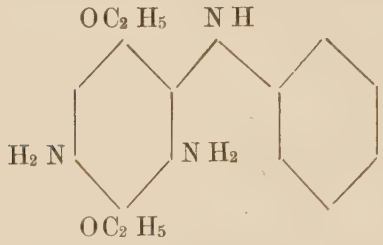
Das Kaliumsalz

der eben beschriebenen Substanz wird erhalten durch Versetzen seiner heissen alkoholischen Lösung mit überschüssiger Kalilauge. Das Salz scheidet sich in roten glänzenden Nädelchen aus; diese sind in kaltem Alkohol schwer löslich; sie können durch Auswaschen mit demselben gut von anhaftender Lauge befreit werden. Der Körper ist in Wasser leicht löslich.

0,4002 g Substanz gaben 0,0929 g schwefelsaures Kali.

Berechnet für $C_{14}H_{12}KN_3O_6$:	Gefunden:
K_2O = 13,17 %	12,54 %

Dioxäthyldiamidodiphenylamin.



Dieser Körper wurde dargestellt durch Reduktion des Dioxäthyldinitrodiphenylamins mittels Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol.

Es wurden 100 g Zinnchlorür in 170 g Salzsäure gelöst, und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. In das warme Gemisch wurden 20 g des Nitrokörpers allmählich eingetragen, wobei eine beträchtliche Wärmeentwickelung stattfindet. Die Reduktion muss durch Kochen zu Ende geführt werden, die Lösung wird zum Schluss vollkommen klar und wenig gefärbt. Während der Reduktion sollte immer für die Gegenwart von metallischem Zinn gesorgt sein. Man verdampft den noch in der Flüssigkeit befindlichen Alkohol, leitet Salzsäuregas in die Lösung, und lässt dann 24 Stunden stehen, wobei das Zinndoppelsalz des Amins sich ausscheidet. Sollte die Lösung des Zinndoppelsalzes dickflüssig geworden sein, so setzt man zweckmässig etwas Salzsäure dazu, vor dem Einleiten des Salzsäuregases. Das Doppelsalz wird abgesaugt, um die anhaftende Salzsäure zu entfernen, dann in Wasser gelöst, und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelzinns befindet sich das Amin im Filtrat in vollkommen farbloser Lösung. Diese färbt sich aber an der Luft bald blau, und verträgt das Eindampfen nicht. Sie wird auf 50—60° erwärmt, dann mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei die Aminbase zum Teil gleich ausfällt, zum Teil aber erst beim Stehen sich in langen, weissen Nadeln ausscheidet.

Zur Reinigung wird die Substanz in auf 60° erwärmtem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und die Lösung wiederum mit Ammoniak versetzt.

Im Exsiccator getrocknet, bildet das Amin eine silberglänzende Masse, die sich längere Zeit aufbewahren lässt, ohne bedeutende Farbveränderung zu erleiden. Es ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich, und schmilzt bei 77°. Trotzdem die Reduktion scheinbar sehr gut verläuft, beträgt die Ausbeute nicht mehr wie 7 g.

In neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit Weldonschlamm behandelt erleidet das Amin eine Veränderung, jedoch wurde hier die Bildung eines Azins nicht sicher konstatirt.

I. 0,1796 g Substanz lieferten 0,4367 g Kohlensäure und 0,1245 g Wasser.

II. 0,1919 g Substanz lieferten 0,4680 g Kohlensäure und 0,1275 g Wasser.

III. 0,0936 g Substanz lieferten bei 741 mm Druck und 22° 12,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{21}N_3O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 66,90 %	66,31 %	66,44 %	—
H = 7,32 %	7,74 %	7,61 %	—
N = 14,63 %	—	—	14,77 %

Das salzsaure Salz

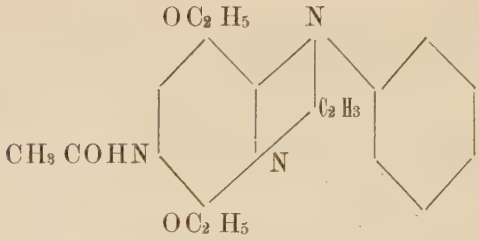
des Amins entsteht, wenn man dieses in warmem Alkohol und wenig Salzsäure löst, und hernach das halbe Alkohol Volumen an Salzsäure zusetzt.

Beim Erkalten scheidet sich das zweisäurige salzsaure Dioxäthyldiamidodiphenylamin in weissen Nädelchen ab, welche zur Analyse verwendet werden können. Sie sind in Alkohol und Wasser löslich, beim Trocknen im Wassertrockenschrank färben sie sich bläulich.

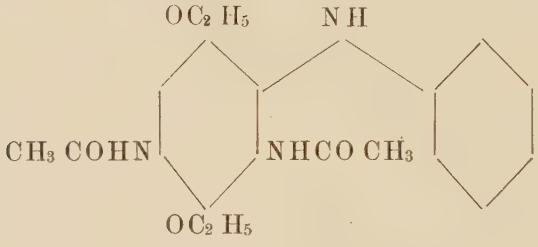
0,1524 g Substanz lieferten 0,1186 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{14}H_{23}N_3O_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 19,72 %	19,23 %

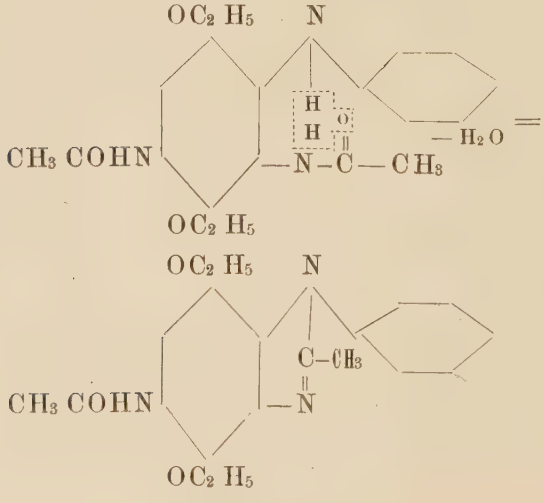
Äthenylamidoacetamidodioxäthyldiphenylamin.



Wird die beschriebene Aminbase mit wasserfreiem essigsaurem Natrium gemengt, das Gemisch mit Essigsäure-Anhydrid übergossen, und das Ganze dann gekocht oder auf dem Wasserbade erwärmt, so findet die durch folgendes Schema ausgedrückte Reaktion statt. Es bildet sich zuerst ein Diacetylprodukt von dieser Formel:



Dieses verliert ein Molekül Wasser und es entsteht



die obengenannte Anhydrobase. Dieses Verhalten des Dioxäthyldiamidodiphenylamins findet ihre Erklärung durch die Betrachtung desselben als ein Abkömmling des Orthophenylendiamins.

Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser aufgekocht; beim Erkalten scheidet sich die Base aus; es ist aber zweckmässig, die Essigsäure vorher mit Ammoniak zu neutralisiren. Das ausgeschiedene Produkt wurde in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die abfiltrirte Lösung wurde in Wasser gegossen, dann eingedampft, um den grössten Teil des Alkohols zu vertreiben. Nachdem die heisse Lösung etwas abgekühlt war, wurde sie mittels Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Die Lösung trübt sich und scheidet beim Erkalten den Körper in ziemlich dicken, weissen Krystallen aus. Diese wurden zur Reinigung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und die warme Lösung wieder mit Ammoniak versetzt. Man erhielt jetzt ein zur Analyse hinlänglich reines Produkt. Die heisse wässrige Lösung der Base färbt sich bald rötlich. Der Körper ist sehr leicht in salzsäurehaltigem Wasser löslich, dagegen schwer in reinem Wasser.

Er löst sich auch in Alkohol, Äther und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 162°.

Die angenommene Formel wurde durch die Analyse bestätigt:

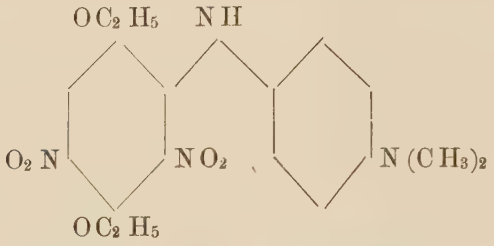
I. 0,1717 g Substanz lieferten 0,4304 g Kohlensäure und 0,1078 g Wasser.

II. 0,1567 g Substanz lieferten bei 732,2 mm Druck und 16° 16,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{26}H_{23}N_3O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 67,99 %	68,32 %	—
H = 6,52 %	6,99 %	—
N = 11,90 %	—	11,96 %

Es wurde auch versucht, zwei Acetylgruppen in das Dioxäthyldiamidodiphenylamin ohne Bildung der Äthenylbase einzuführen, jedoch ohne Erfolg. Übergiesst man das Amin mit Essigsäure-Anhydrid, so tritt merkbare Erwärmung ein, das Amin löst sich nach und nach unter Entstehung der Anhydrobase. In Eisessig-Lösung mit ca. der berechneten Menge Essigsäure-Anhydrid erwärmt, bildet das Amin denselben Körper.

Dioxäthyldinitrodimethylamidodiphenylamin.



Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Trinitrodiäthylhydrochinon auf salzsaures Dimethylparaphenylendiamin. Wiederum wie bei der Kondensation mit Anilin muss man die doppelte berechnete Menge des Diamins anwenden, da auch hier die freiwerdende salpetrige Säure auf das Diamin einwirkt. Die dadurch entstehende Diazoverbindung geht durch den siedenden Alkohol in Dimethylanilin über. Die Bildung des Diphenylaminderivates erfolgt am besten bei Gegenwart von essigsaurem Natrium; sie geht zwar auch ohne letzteres vor sich, aber liefert dann eine geringere Ausbeute des erwünschten Körpers, da die freiwerdende Salzsäure störend auf die Reaktion einwirkt.

Zur Darstellung wurden 20 g des Trinitrodiäthylhydrochinons in heissem Alkohol gelöst; in diese Lösung wurden 30 g salzsaures Dimethylparaphenylendiamin und 40 g essigsaures Natrium, beide in alkoholischer Lösung, eingetragen. Die Reaktion in der warmen Lösung geht anfangs ziemlich energisch vor sich, lässt aber bald nach, worauf man das Gemisch einige Stunden kocht. Beim Erkalten scheidet sich der Körper in glänzenden, roten Nadeln aus.

Das so erhaltene Produkt ist nach dem Auswaschen mit Alkohol und Wasser, letzteres um das gebildete Chlornatrium zu entfernen, genügend rein zur weiteren Verwendung. Der Körper ist in kaltem Alkohol äusserst schwer löslich, leichter in kochendem, woraus er zur Analyse umkrystallisirt wurde.

Er löst sich auch in Benzol und Äther, aber nicht in Wasser; er schmilzt bei 148°.

Ist die Darstellung des Körpers ohne Gegenwart von essigsaurem Natrium unternommen worden, so muss das alkoholische Reaktionsgemisch mit Ammoniak versetzt werden, um die Base auszuscheiden, da das entstandene salzsaure Salz in Alkohol leicht löslich ist. In der alkalischen Lösung ist dann auch der Geruch des als Nebenprodukt gebildeten Dimethylanilins deutlich wahrzunehmen.

I. 0,2290 g Substanz lieferten 0,4674 g Kohlensäure und 0,1233 g Wasser.

II. 0,1723 g Substanz lieferten bei 734 mm Druck und 19° 22,4 ccm Stickstoff.

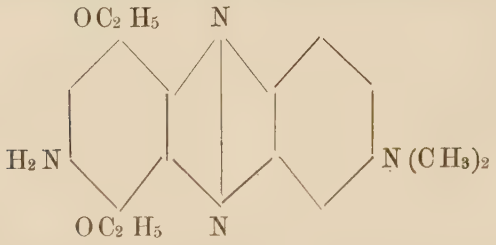
Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_6$:	Gefunden: I.	II.
C = 55,38 %	55,68 %	—
H = 5,64 %	5,98 %	—
N = 14,36 %	—	14,74 %

Das salzsaure Salz

des beschriebenen Körpers entsteht durch Kochen desselben mit verdünnter Salzsäure.

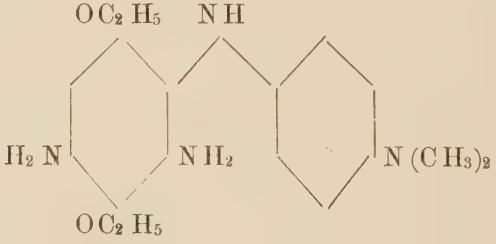
Beim Erkalten scheidet sich das Salz in ziemlich starken, gelben, schön grünschillernden Krystallen ab. Dieselben krystallisiren aus verdünntem Alkohol und Salzsäure in dunkelgelben Nädelchen. Sie lösen sich leicht in Alkohol; reines Wasser verursacht eine Zerlegung derselben in die ursprüngliche Base und Salzsäure.

Dioxäthylamidodimethylamidophenazin.

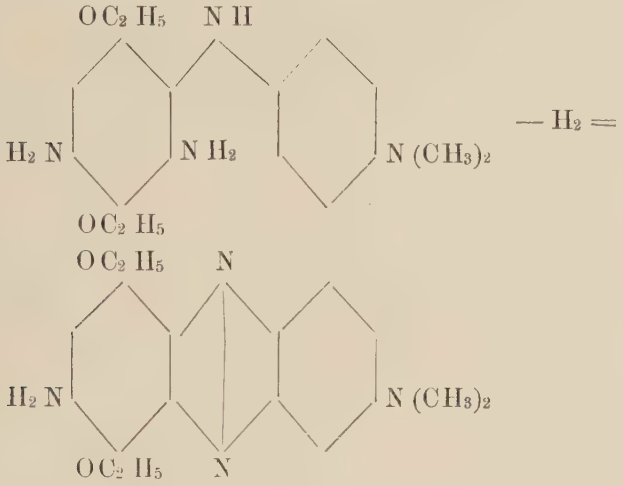


Zur Darstellung dieses Azins diente das beschriebene Dioxäthyldinitrodimethylamidodiphenylamin. Dieses wurde zunächst mittels Zinnchlorür und Salzsäure, bei Gegenwart von Alkohol reduzirt. Hierzu wurden 100 g Zinnchlorür in 150 g Salzsäure, wozu noch die gleichen Volumina an Wasser und an Alkohol zugesetzt wurden, gelöst. In die heisse Lösung wurden 20 g des Nitrokörpers allmählich eingetragen, und die Reduktion durch Kochen zu Ende geführt. Die Flüssigkeit ist zum Schluss klar und nur schwach gelb gefärbt. Auch hier war während der Reduktion metallisches Zinn vorhanden. Die Lösung wurde zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, und das Zinn mittels Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Amin befindet sich in der von Schwefelzinn abfiltrirten Lösung.

Versucht man die Base durch Alkali zu fällen, so färbt sich die Lösung gleich blau, deswegen ist auch nicht versucht worden, das Amin in fester Form zu isoliren. Dem Körper kommt diese Formel zu:



Die Oxydation desselben zum Azin wurde sofort in der wässerigen Lösung vorgenommen. Dabei treten die zwei Wasserstoffatome der in Orthostellung zur Imidgruppe stehenden Amidogruppe aus; das Stickstoffatom greift dann in den zweiten Benzolkern ein, unter Bildung eines Azins:



Als Zwischenstufe der Reaktion ist die Entstehung eines Indamins anzunehmen.

Bei dem Verfahren ist die Vorschrift von Nietzki und Ernst[1]) ziemlich genau eingehalten worden. Die Lösung wurde zunächst mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, dann ein paar Gramm Kalk zugesetzt; jetzt wurden 40 g Weldonschlamm auf einmal eingetragen und die Flüssigkeit erwärmt. Sofort beim Zusatz des Oxydationsmittels färbt sich die Lösung schön blau, durch Bildung eines Indamins. Beim Erwärmen wird die Färbung anfangs intensiver, um nach und nach infolge der weiteren Oxydation des Indamins wieder zu verschwinden.

Das Erwärmen wird nun so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier gebracht mit sehr schwach violet gefärbten Rändern ausläuft. Die Lösung wird nicht zum Sieden erhitzt; die Reaktion verläuft in ungefähr einer halben Stunde.

---

[1]) Berichte XXIII, 1852.

Die Oxydation kann auch mit dem Zinndoppelsalz des Amins vorgenommen werden, jedoch ist die Arbeit bequemer und reinlicher, wenn man zuerst das Zinn beseitigt. Die heisse Lösung wird sofort nach beendigter Reaktion abfiltrirt. Das Filtrat ist dunkel gefärbt und undurchsichtig, es enthält wenig Azin, welches sich aber beim Erkalten ausscheidet. Trotz der Verdünnung giebt die Flüssigkeit mit konzentrirter Schwefelsäure versetzt und darauffolgendem Zusatz von Wasser zuerst eine grünlichblaue Färbung, welche dann in Blau und schliesslich in Rot übergeht, eine für die meisten Diamidophenazine charakteristische Reaktion.

Bei weitem der grösste Teil des Azins befindet sich auf dem Filter mit dem Weldonschlamm; er wird von diesem durch Kochen und Waschen mit Alkohol getrennt. Das Azin befindet sich jetzt in der alkoholischen Lösung. Letztere wird eingedampft, und dann in eine grössere Menge heissem Wasser, mit wenig Ammoniak versetzt, gegossen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Azin in schön grünglänzenden Nädelchen aus. Diese wurden durch Auflösen in Alkohol, und Wiederholen des angegebenen Verfahrens gereinigt. Das Umkrystallisiren muss mehrmals vorgenommen werden, um das Azin analysenrein zu erhalten. Dasselbe wird im Exsiccator getrocknet, und bildet dann braune glänzende Nädelchen.

Die Ausbeute an Azin nach einmaligem Umkrystallisiren betrug 4—5 g. Wenn man erwägt, dass 20 g des Dioxäthyldinitrodiphenylamins nur 7 g Amin lieferte, und da kein Grund vorhanden ist, eine bedeutend bessere Ausbeute an Amin bei der Reduktion des Dioxäthyldinitrodimethyamidodiphenylamins anzunehmen, so wird es wahrscheinlich, dass die erhaltene Menge des Azins 50%, oder mehr, des in Reaktion tretenden Amins beträgt. Der Körper löst sich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther und Essigäther, aber beinahe gar nicht in kaltem Wasser. Er zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern schmilzt unter Zersetzung in der Nähe von 200°.

Bei den Lösungen des Azins, sowie bei denen seiner Salze, wurde keine Fluoreszenz beobachtet. Das Azin zeigt ausgeprägte basische Eigenschaften, bildet mit Salzsäure, Sal-

petersäure und Schwefelsäure leicht lösliche, gefärbte Salze. Es besitzt ein starkes Färbevermögen; das essigsaure Salz in verdünnter Lösung färbt Seide schön rot.

Das, bei der Bildung des Azins, als Zwischenprodukt auftretende Indamin lässt es ziemlich sicher erscheinen, dass bei der Kondensation des Trinitrodiäthylhydrochinons mit aromatischen Aminen, die Verkettung der Benzolkerne an dem Ort stattfindet, wo sie in den in dieser Arbeit angeführten Konstitutionsformeln angegeben sind. Sonst wäre die Indaminbildung nicht in Einklang mit den bis jetzt bekannten Thatsachen bezüglich dieser Körperklasse zu erklären.

Bei der Analyse des Azins wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1776 g Substanz lieferten 0,4284 g Kohlensäure und 0,1140 g Wasser.

II. 0,1795 g Substanz lieferten 0,4339 g Kohlensäure und 0,1103 g Wasser.

III. 0,1540 g Substanz lieferten bei 743,3 mm Druck und 16° 23,2 ccm Stickstoff.

IV. 0,1656 g Substanz lieferten bei 750 mm Druck und 19° 24,6 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:			
für $C_{18}H_{22}N_4O_2$:	I.	II.	III.	IV.
C = 66,26 %	65,71 %	65,85 %	—	—
H = 6,75 %	7,15 %	6,85 %	—	—
N = 17,18 %	—	—	17,48 %	17,21 %

Pikrat.

$C_{18}H_{22}N_4O_2 . C_6H_3N_3O_7$.

Giesst man zur heissen alkoholischen Lösung des Azins Pikrinsäure, auch in Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Erkalten das Pikrat des Azins aus. Dasselbe wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wozu grosse Mengen des Lösungsmittels nötig sind, da das Pikrat äusserst schwer löslich ist. Es krystallisirt zum Teil in Nadeln, zum Teil in grünen Körnchen, und zeigt einen gelben Flächenschimmer.

Benzol und Wasser nehmen wenig von dem Körper auf, werden aber davon rot gefärbt; die alkoholische Lösung ist intensiv rot.

Die Analyse ergab, dass hier ein einsäuriges Pikrat des Azins vorlag.

0,1774 g Substanz lieferten 0,3357 g Kohlensäure und 0,0754 g Wasser.

Berechnet für $C_{24}H_{25}N_7O_9$:	Gefunden:
C = 51,89 %	52,47 %
H = 4,50 %	4,82 %

Acetylderivat.

$C_{18}H_{21}N_4O_2 . (C_2H_3O)$.

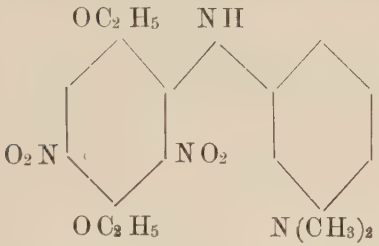
Um das Acetylderivat des Azins zu erhalten, wurde das Azin mit wasserfreiem essigsaurem Natrium gemengt, das Gemisch mit Essigsäureanhydrid übergossen, und das Ganze $^3/_4$ Stunde auf dem Rückflussrohr gekocht. Darauf wurde die warme Flüssigkeit in Wasser gegossen, es scheidet sich eine dunkele Masse aus, welche beim Behandeln mit reinem Wasser rot wird; es rührt dies vielleicht von der Zerlegung eines gebildeten, essigsauren Salzes her. Die Hauptmenge des Acetylprodukts befindet sich in der abfiltrirten Lösung, woraus es durch Abstumpfung der Essigsäure mittels Ammoniak als mennigroter Niederschlag ausfällt. Dieser wird in Wasser und sehr wenig Salzsäure gelöst, die Lösung in eine grössere Menge heissen Wassers gegossen, und dann genug Ammoniak zugesetzt, um die Flüssigkeit schwach alkalisch zu machen. Diese trübt sich bald, um beim Erkalten das acetylirte Azin in schönen, hellroten Nädelchen auszuscheiden; diese bedürfen keine weitere Reinigung.

Das Produkt schmilzt bei 179°; es ist in Alkohol, Äther und Essigäther löslich, aber nicht in kaltem Wasser. Der Körper bildet noch ziemlich intensiv gefärbte Salze, welches Verhalten ihre Erklärung in dem Vorhandensein der unveränderten Dimethylamidogruppe findet.

0,1256 g Substanz lieferten bei 736,8 mm Druck und 13° 16,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_4O_3$:	Gefunden:
N = 15,22 %	15,18 %

Dioxäthyldinitrodimethylamidodiphenylamin.



Dieser Körper wurde dargestellt in derselben Weise wie sein schon beschriebenes Isomer unter Anwendung des Dimethylmetaphenylendiamins. Man soll aber weniger Alkohol dabei verwenden, da das Produkt leichter in kaltem Alkohol löslich ist, wie der isomere Körper. Die Substanz scheidet sich in dem Reaktionsgemisch in dunkeln Nadeln aus. Diese wurden in heissem Alkohol gelöst, und die Lösung mit Tierkohle gekocht, worauf der Körper in orangegelben Nadeln krystallisirt. Er löst sich leicht in Benzol und Äther, aber nicht in Wasser; der Schmelzpunkt liegt bei 106°.

I. 0,1810 g Substanz lieferten 0,3687 g Kohlensäure und 0,1000 g Wasser.

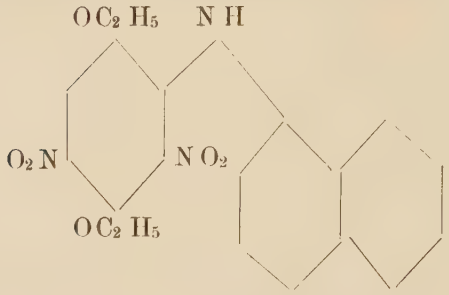
II. 0,1042 g Substanz lieferten bei 727 mm Druck und 19° 13,3 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_6$:	Gefunden: I.	II.
C = 55,38 %	55,52 %	—
H = 5,64 %	6,13 %	—
N = 14,36 %	—	14,34 %

Das salzsaure Salz.

Löst man den zuletzt beschriebenen Körper in einem Gemisch von warmem Wasser, Alkohol und Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten sein salzsaures Salz in hellgelben Nadeln aus. Diese lösen sich in Alkohol, durch reines Wasser aber wurden sie wie das Isomer zersetzt, unter Rückbildung der Base und Salzsäure.

Dioxäthyldinitrophenyl-α-naphtylamin.



Giesst man die heissen alkoholischen Lösungen des α-Naphtylamins und des Trinitrodiäthylhydrochinons zusammen, und kocht das Gemisch einige Stunden, so scheidet sich beim Erkalten der angegebene Körper in Gestalt gelber Nadeln aus. Die doppelte berechnete Menge α-Naphtylamins ist erforderlich; die Reaktion verläuft, wie bei den andern in dieser Arbeit angeführten analogen Kondensationen, ziemlich glatt und liefert eine gute Ausbeute. Das als Nebenprodukt gebildete Amidoazonaphtalin bleibt im Alkohol gelöst.

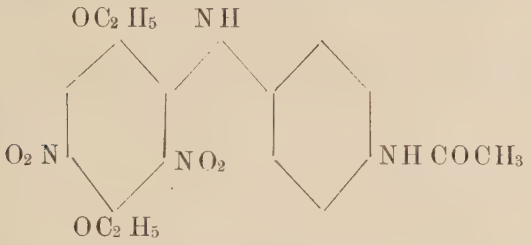
Bei der Darstellung wurden gleiche Mengen α-Naphtylamin und Trinitrodiäthylhydrochinon verwendet. Der Körper schmilzt bei 128°; er löst sich in Benzol und Äther, ist in Wasser unlöslich.

I. 0,2055 g Substanz lieferten 0,4559 g Kohlensäure und 0,0979 g Wasser.

II. 0,1894 g Substanz lieferten bei 738,2 mm Druck und 20° 18 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{20}H_{19}N_3O_6$:	Gefunden: I.	II.
C = 60,45 %	60,44 %	—
H = 4,79 %	5,30 %	—
N = 10,58 %	—	10,80 %

Dioxäthyldinitroacetamidodiphenylamin.



Dieses Produkt entsteht bei der Einwirkung von Trinitrodiäthylhydrochinon auf salzsaures Monacetparaphenylendiamin. Es wurden 10 g des Trinitrokörpers, 12,5 g salzsaures Acetparaphenylendiamin und 12 g essigsaures Natrium in Alkohol gelöst, und die Lösung mehrere Stunden gekocht.

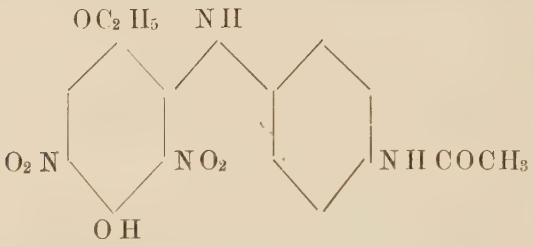
Der Körper wird beim Erkalten der Flüssigkeit in Gestalt prachtvoller, gelber, seidenartiger Nadeln erhalten. Er löst sich schwer in Alkohol, lässt sich aber daraus umkrystallisiren; er löst sich ferner in Benzol und Äther, aber beinahe gar nicht in Wasser. Er schmilzt bei 199°.

I. 0,1830 g Substanz lieferten 0,3596 g Kohlensäure und 0,0906 g Wasser.

II. 0,1664 g Substanz lieferten bei 742 mm Druck und 19° 20,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4O_7$:	Gefunden: I.	II.
C = 53,47 %	53,61 %	—
H = 4,95 %	5,52 %	—
N = 13,86 %	—	14,06 %

Oxäthylhydroxydinitroacetamidodiphenylamin.



Kocht man den zuletzt beschriebenen Körper mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, so tritt dieselbe Reaktion ein wie beim gleichartigen Behandeln des Dioxäthyldinitrodiphenylamins.

Es findet Verseifung statt; die eine Äthylgruppe wird gegen ein Wasserstoffatom ausgetauscht. Die Reaktion fängt schon bei gewöhnlicher Temperatur an, sie wird durch Kochen in kurzer Zeit zu Ende geführt. Die Lösung wird angesäuert mittels Salzsäure, worauf sich das Reaktionsprodukt, mit durch Wasser zu beseitigendem Chlorkalium gemengt, ausscheidet. Der Körper, aus Alkohol umkrystallisirt, wurde in Gestalt gelbbrauner Nädelchen erhalten.

Es ist bemerkenswert, dass die Acetylgruppe bei dieser Reaktion nicht abgespalten wird.

Der Körper ist leichter löslich in kaltem Alkohol wie die anderen beschriebenen Diphenylaminderivate.

Durch Zusatz von Salzsäure zum Alkohol wird die Löslichkeit bedeutend verringert. Benzol und Äther lösen ebenfalls; heisses Wasser nimmt etwas auf.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 206°.

I. 0,1844 g Substanz lieferten 0,3436 g Kohlensäure und 0,0802 g Wasser.

II. 0,1624 g Substanz lieferten bei 731,3 mm Druck und 16° 21,3 ccm Stickstoff.

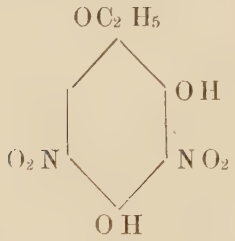
Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O_7$:	Gefunden: I.	II.
C = 51,06 %	50,76 %	—
H = 4,26 %	4,83 %	—
N = 14,89 %	—	14,97 %

Silbersalz.

Dem phenolartigen Charakter gemäss, bildet der vorhergehende Körper mit den Metallen Salze.

Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Kalilauge, so scheidet sich das Kaliumsalz als rote Masse aus. Diese wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit genau neutralisirt und mit neutraler Silbernitratlösung versetzt. Aus der heissen Lösung scheidet sich nun das Silbersalz in gelben, mikroskopischen Nadeln aus. Diese können aus heissem Wasser umkrystallisirt werden; sie sind äusserst leicht in ammoniakhaltigem Wasser löslich.

Oxäthyldihydroxydinitrobenzol.

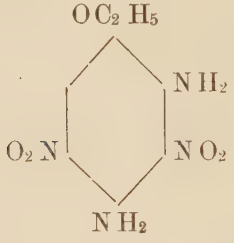


Wird das Dioxäthyldinitroacetamidodiphenylamin mit zwanzigprozentiger, wässriger Natronlauge gekocht, so findet eine Reaktion statt, die von der mit verdünnter alkoholischer Kalilauge beschriebenen wesentlich verschieden ist.

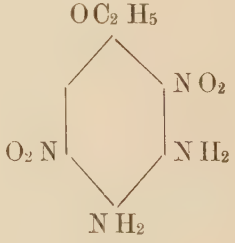
Die Analyse zeigte, dass hier ein Körper von obiger Konstitution oder ein Isomer desselben vorliegt.

Ein Körper, dem dieselbe Molekularformel zukommt, ist schon von Nietzki[1]) beschrieben worden.

Derselbe erhielt durch Erhitzen des Trinitrodiäthylhydrochinons mit alkoholischem Ammoniak, im geschlossenen Rohre, ein Diamin, dem entweder die Formel:



oder:



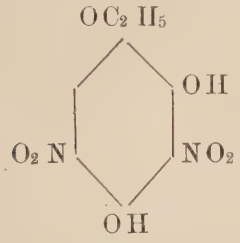
zukommen muss. Für die eine oder die andere dieser beiden Formeln bin ich imstande, durch die Güte des Herrn Kurtenacker, der mit einer bald zu veröffentlichenden Arbeit über das Trinitrodimethylhydrochinon beschäftigt ist, eine ausschlag-

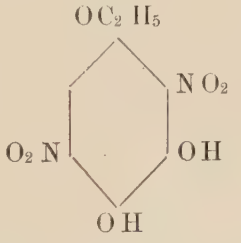
[1]) Annalen 215, 125.

gebende Thatsache mitzuteilen. Reduzirt man den analogen Diamidodinitromonomethyläther, so entsteht ein Tetramin, welches Diazine mit Orthodiketonen bildet. Dies beweist, dass die reagirende Oxymethylgruppe diejenige ist, die zwischen den beiden Nitrogruppen steht. Dass das Dinitrodiamidoprodukt kein Monazin liefert, ist nicht für die Stellung der Amidogruppen bestimmt massgebend, denn, wenn sie auch in Orthostellung ständen, es möglich ist, dass die noch anwesenden Nitrogruppen die Azinbildung verhindern.

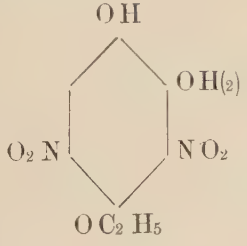
Der Diamidodinitromonoäthyläther ist von Nietzki mit Alkali behandelt worden. Dadurch erhielt er einen Körper, welcher dieselbe Molekularformel besitzt, wie der von mir dargestellte. Dass dieselben nicht identisch sind, geht daraus hervor, dass der von Nietzki dargestellte Körper bei 143° schmilzt, während das Isomer erst bei 210° unter Zersetzung schmilzt. Der Unterschied wurde auch durch den Vergleich der beiden Körper festgestellt.

Aus seiner Bereitung aus dem angeführten Diamin ist es ersichtlich, dass dem einen Körper die eine von den beiden folgenden Formeln zukommt:





Der von mir dargestellte kann entweder die erstere oder die folgende Formel besitzen:



Es ist kaum zu zweifeln, dass eine Hydroxylgruppe in der mit (2) bezeichneten Stellung steht.

Zur Darstellung des Produkts wird das Dioxäthyldinitroacetamidodiphenylamin mit zwanzigprozentiger Natronlauge erhitzt bis zur vollständigen Lösung desselben, welches schon für kleine Mengen einige Zeit in Anspruch nimmt; die Lösung wird verdünnt und angesäuert. Der entstandene Körper scheidet sich schon in der Wärme aus, vollständig beim Erkalten der Flüssigkeit. Das ausgeschiedene Produkt besitzt eine schmutziggelbe Farbe; es muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Zu diesem Zweck wird es in Alkohol gelöst, und die warme Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Der Körper krystallisirt dann in gelben Nädelchen aus; er ist in warmem Alkohol leicht löslich, auch in viel kochendem Wasser.

Die beschriebenen Diphenylaminderivate verhalten sich verschieden gegen wässrige Natronlauge. Einige werden sehr schwer davon angegriffen und verschmieren sich dann zum Teil. Durch anhaltendes Kochen des Dioxäthyldinitrodiphenylamins entsteht ein Produkt, welches wahrscheinlich aus zwei Körpern besteht, vielleicht aus dem jetzt beschriebenen, und dem mit verdünnter alkoholischer Kalilauge entstehenden. Das Dihydroxyoxäthyldinitrobenzol besitzt ein starkes Färbevermögen. Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst, und die Lösung mit wenig Essigsäure versetzt; dieselbe erzeugt dann auf Wolle ein schönes Gelb.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1846 g Substanz lieferten 0,2696 g Kohlensäure und 0,0634 g Wasser.

II. 0,1931 g Substanz lieferten 0,2833 g Kohlensäure und 0,0648 g Wasser.

III. 0,1891 g Substanz lieferten bei 742,5 mm Druck und 21° 19,1 ccm Stickstoff.

IV. 0,1889 g Substanz lieferten bei 731,5 mm Druck und 20° 19,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_8 N_2 O_6$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 39,34 %	39,82 %	40,08 %	—	—
H = 3,28 %	3,79 %	3,73 %	—	—
N = 11,48 %	—	—	11,51 %	11,57 %

Baryumsalz.

Versetzt man die warme alkoholische Lösung des im vorhergehenden beschriebenen Körpers mit wenig Kalilauge und rührt dabei die Flüssigkeit kräftig um, so fällt ein gelbes Kaliumsalz aus.

Wenn man das Rühren unterlässt, scheidet sich das Salz in Gestalt einer roten Gallerte aus. Dieses Kaliumsalz verpufft beim Erhitzen oder Übergiessen mit konzentrirter Schwefelsäure mit bedeutender Heftigkeit. Das Kaliumsalz wird in viel warmem Wasser gelöst und Chlorbaryum der Lösung zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich ein rötliches Baryumsalz aus, welches auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Beschaffenheit besitzt. Einige Bestimmungen des Baryumgehaltes des Körpers machen es wahrscheinlich, dass derselbe keine ganz konstante Beschaffenheit besitzt, sondern unter Umständen verschiedene Mengen Wasser gebunden enthält. Folgende Bestimmungen mögen angeführt werden:

I. 0,2557 g Substanz liefern 0,1536 g Baryumsulfat.
II. 0,1712 g Substanz liefern 0,0998 g Baryumsulfat.

Berechnet	Gefunden:
für $C_8 H_6 N_2 O_6 Ba$:	I.
$Ba = 36{,}15\,\%$	$35{,}31\,\%$
für $C_8 H_6 N_2 O_6 Ba + H_2O$:	II.
$34{,}51\,\%$	$34{,}29\,\%$

Es soll noch erwähnt werden, dass, obschon das Verhalten der Diphenylaminderivate gegen konzentrierte alkoholische Kalilauge nicht genau untersucht worden ist, einige Beobachtungen es wahrscheinlich machen, dass auch hier keine Abspaltung des Benzolkerns stattfindet.

Das Dinitrodioxäthyldiphenylamin liefert mit starker alkoholischer Kalilauge einen Körper, der identisch zu sein scheint mit dem, welcher mit verdünnter Lauge entsteht. Das Dioxäthyldinitroacetamidodiphenylamin, mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge behandelt, liefert ein Produkt, welches dem Verhalten nach Hydroxyl und eine freie Amidogruppe enthält.

Demnach wären die Acetylgruppe und eine Äthylgruppe abgespalten worden. Jedoch ist der Körper nicht näher untersucht worden.

Zum Schluss soll noch angeführt werden, dass das Trinitrodiäthylhydrochinon mit verdünnter alkoholischer Kalilauge gelinde erwärmt eine Veränderung erleidet. Durch Ansäuern der Lösung erhält man eine unreine, schmierige Substanz; um dieselbe rein zu erhalten, müssten bedeutende Mengen des Trinitrokörpers angewendet werden; weshalb auch die Untersuchung des Produktes unterlassen worden ist. Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches entweicht ein Gas, und der Geruch des Salpetrigsäureäthylesters ist deutlich wahrzunehmen.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass mindestens eine Nitrogruppe ausgetreten ist.

Zusammenstellung der Resultate.

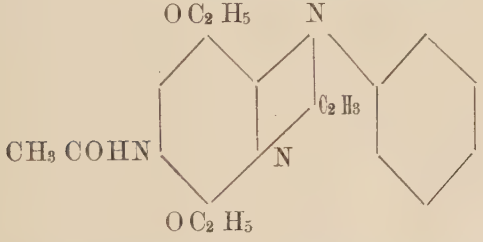
1. Durch Behandlung des Dioxäthyldinitrodiphenylamins mit alkoholischer Kalilauge tritt Verseifung der einen Äthylgruppe ein. Dem entstehenden Körper kommt diese Formel zu:

$$\left.\begin{matrix}(NO_2)_2\,(OC_2H_5)\,OH\,HC_6\\ H_5C_6\end{matrix}\right\rangle NH.$$

2. Dieser liefert ein krystallisirtes Kaliumsalz.
3. Durch Reduktion des Dioxäthyldinitrodiphenylamins entsteht ein Dioxäthyldiamidodiphenylamin:

$$\left.\begin{matrix}(OC_2H_5)_2\,(NH_2)_2\,C_6H\\ H_5C_6\end{matrix}\right\rangle NH.$$

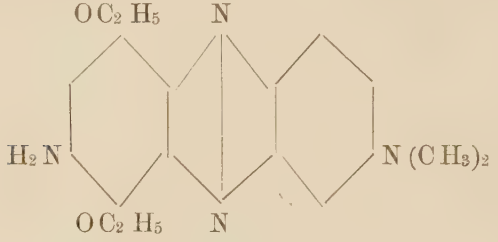
4. Letzteres liefert mit Salzsäure ein zweisäuriges salzsaures Salz.
5. Mit Essigsäureanhydrid bildet das Diamin ein Äthenyldioxäthylmonacetamidodiphenylamin:



6. Mit Dimethylparaphenylendiamin kondensirt sich Trinitrodiäthylhydrochinon zu einem Dioxäthyldinitrodimethylamidodiphenylamin:

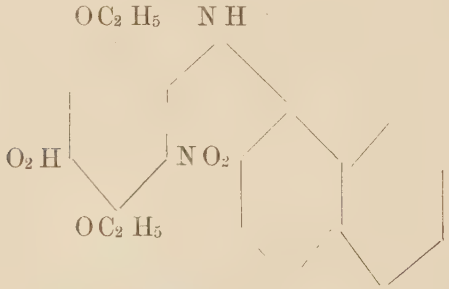
$$\left.\begin{matrix}(OC_2H_5)_2\,(NO_2)_2\,HC_6\\ (CH_3)_2\,NH_4\,C_6\end{matrix}\right\rangle NH.$$

7. Dieses bildet ein leicht zersetzliches salzsaures Salz.
8. Wird das Dioxäthyldinitrodimethylamidodiphenylamin reducirt, und das gebildete Triamin oxydirt, so entsteht ein Derivat des Phenazins, dem die folgende Formel zukommt:



Dieses besitzt basische Eigenschaften, und bildet mit den Mineralsäuren leicht lösliche, gefärbte Salze. Das essigsaure Salz färbt Seide schön rot.

9. Mit Pikrinsäure liefert das Azin ein schwer lösliches, einsäuriges Pikrat.
10. Das Azin bildet mit Essigsäureanhydrid ein Monacetylderivat, dem noch basische Eigenschaften zukommen.
11. Dimethylmetaphenylendiamin giebt mit Trinitrodiäthylhydrochinon einen dem bei (6) angeführten isomeren Körper.
12. Dieser liefert ebenfalls ein leicht zersetzliches salzsaures Salz.
13. Trinitrodiäthylhydrochinon kondensirt sich mit α-Naphtylamin zu einem Körper von folgender Formel:



14. Monacetparaphenylendiamin und Trinitrodiäthylhydrochinon reagiren unter Bildung eines Dioxäthyldinitroacetamidodiphenylamins:

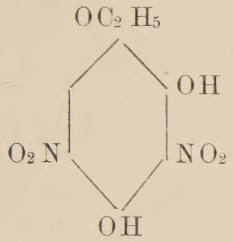
$$\left.\begin{matrix}(OC_2H_5)_2\,(NO_2)_2\,HC_6\\(CH_3CO)\,HN\,H_4\,C_6\end{matrix}\right\rangle NH.$$

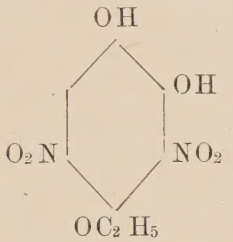
15. Diese Substanz erleidet, mit verdünnter alkoholischer Kalilauge behandelt, eine dem unter (1) angegebene analoge Veränderung. Es entsteht ein Körper von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}(OC_2H_5)\,(OH)\,(NO_2)_2\,HC_6\\(CH_3CO)\,HN\,H_4\,C_6\end{matrix}\Big\rangle NH.$$

16. Dieser bildet ein gelbes Silbersalz.

17. Das Dioxäthyldinitroacetamidodiphenylamin liefert durch Kochen mit zwanzigprozentiger Natronlauge einen Körper mit stark sauren Eigenschaften, dem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:





Der Körper besitzt ausgeprägte färbende Eigenschaften, und erzeugt auf Wolle ein schönes Gelb.

18. Es bildet mit den Metallen gefärbte Salze. Das Baryumsalz ist ein rotes, nicht krystallinisches Produkt.

19. Es ist wahrscheinlich, dass die beschriebenen Diphenylaminderivate, mit konzentrirter alkoholischer Kalilauge gekocht, keine tiefgehende Veränderung erleiden, d. h. dass der Zusammenhang beider Benzolkerne mittels der Imidgruppe dadurch nicht aufgehoben wird.